

**Title: Boron nitride crucible and process for producing**

<b>Application Number</b>	91104641	<b>Application Date</b>	1991.06.05
<b>Publication Number</b>	1058091	<b>Publication Date</b>	1992.01.22
<b>Priority Information</b>	US5533,8161990/6/6		
<b>International</b>	C04B35/38;C23C14/24;C23C16/34		
<b>Classification</b>			
<b>Applicant(s) Name</b>	Union Carbide Coatings Service Technology Corp.		
<b>Address</b>			
<b>Inventor(s) Name</b>	Robert Lee Finicle		
<b>Patent Agency Code</b>	72001	<b>Patent Agent</b>	LU XINHUA

**Abstract**

A boron nitride crucible having a closed end, an open end, an internal surface and an external surface, and wherein at least a portion of the external surface, preferably proximate the open end of the crucible, has a duplex coating comprising an undercoat of pyrolytic graphite and a top coat of pyrolytic boron nitride. A process for making the boron nitride crucible is also disclosed.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



## [12]发明专利说明书

C23C 16/34  
C23C 14/24  
C04B 35/38

[21] ZL 专利号 91104641.0

[45]授权公告日 1998年3月11日

[11] 授权公告号 CN 1037701C

[22]申请日 91.6.5 [24] 颁证日 97.12.19

[21]申请号 91104641.0

[30]优先权

[32]90.6.6 [33]US[31]533,816

[73]专利权人 联合碳化涂料服务技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 R·J·芬尼柯尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

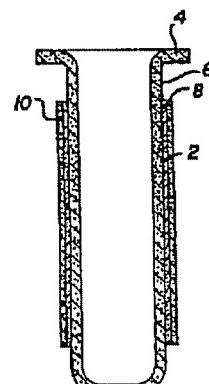
审查员 4611

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一氮化硼坩埚及其制造方法

[57]摘要

一种具有一个封闭端，一个开口端，一个内表面和一个外表面的一氮化硼坩埚，其特征是至少有一部分外表面优选为靠近坩埚开口端上有包括一层热解石墨衬层和一层热解一氮化硼外层的双涂层。还公开了一种用于制造该一氮化硼坩埚的方法。



# 权 利 要 求 书

1.一种用于制备带有一个开口端的氮化硼坩埚的方法，其中包括以下几个步骤：

(a) 预制一个卷筒，该卷筒具有将要制备的一端开口坩埚所要求的形状，并将氮化硼沉积到该卷筒上，直至在该卷筒上沉积的氮化硼达到所要求的厚度为止；

(b) 在坩埚的表面上的选定区域上，将石墨沉积到已沉积氮化硼的坩埚上，直至在该选定的区域上沉积的石墨达到所要求的厚度为止；

(c) 将氮化硼沉积到所述已沉积的石墨上直至沉积的氮化硼达到所要求的厚度为止；和

(d) 从卷筒上取出氮化硼坩埚，该坩埚至少在一部分外表面上具有热解石墨内层和热解氮化硼外层；

其中，在步骤(b)中沉积的石墨厚度从 0.001 到 0.1 英寸，而且在步骤(c)中在已沉积的石墨上沉积的氮化硼的厚度从 0.002 到 0.04 英寸。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征是在步骤(b)中坩埚表面上所选定的区域为从坩埚长度的 10 - % 到 80 %。

3.根据权利要求 2 的方法，其特征是在步骤(b)中所选定的区域从靠近坩埚开口端开始。

4.一种具有一个封闭端，一个开口端，从开口端到闭口端的一段长度，一个内表面和一个外表面的氮化硼坩埚，其特征是至少有一部分坩埚的外表面有包括热解石墨内层和与该内层完全叠合的热解氮化硼外层的一种双涂层，而且所述内层或外层均不是坩埚的结构组成部分。

5.根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是热解石墨内层厚度从 0.001 到 0.1 英寸。

6.根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是热解氮化硼外层厚度

从 0.002 到 0.04 英寸。

7. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是热解石墨内层厚度从 0.001 到 0.01 英寸，而热解氮化硼外层厚度从 0.004 到 0.01 英寸。

8. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是双涂层长度可延伸为氮化硼坩埚长度的 10 % 到 80 %。

9. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是该坩埚为单层壁氮化硼坩埚。

10. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是该坩埚为多层壁氮化硼坩埚。

11. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是双涂层在从坩埚开口端开始的外表面上延伸为氮化硼坩埚长度的 10 % 到 80 %。

12. 根据权利要求 4 的氮化硼坩埚，其特征是热解石墨内层厚度从 0.001 到 0.1 英寸，而热解氮化硼外层厚度从 0.002 到 0.04 英寸。

# 说 明 书

---

## 氮化硼坩埚及其制造方法

本发明涉及一种改进的氮化硼坩埚，该坩埚主要用于使用含有多种元素或化合物的外延层来涂覆衬底，其中至少在坩埚的外表面上有热解石墨和热解氮化硼外层，以有效地消除坩埚上所不希望有的低温区域，本发明还涉及一种制造坩埚的工艺方法。

热解氮化硼 (PBN) 所具有的结构、物理性质、纯度和化学不活泼性使它对于元素的提纯，化合和半导体晶体的生长成为一种有吸引力的容器材料。实施例中包括了几种用于液封Czochralski (LEC) 的容器，和用于砷化镓及其他III-V和II-VI复合单晶体的垂直梯度冷凝(VGF) 生长的容器，以及用于在高温和超高真空下，通过分子束外延生长(MBE) 法进行金属和掺杂剂的沉积作用的源容器。分子束外延生长装置基本上是一个真空加热炉，主要通过在一个热解氮化硼坩埚中放有下列这些元素或化合物的汽化作用，可在半导体基片上涂覆铝、镓、砷、铟等元素或含有它们的化合物的外延层。在传统的分子束外延生长的工艺方法中，在外延层结构中可能出现缺陷，造成这种缺陷的原因有多种，其中之一是靠近坩埚开口端的相对冷的坩埚内壁冷凝作用，所述冷凝导致液滴掉回到熔体上，这将产生出椭球形缺陷层，以至于严重地限制了在分子束外延生长晶片上所能获得的集成电路的产量。椭球形缺陷是沿着 $110$  结晶方向取向的表面位错。

对于从外部加热的坩埚来说，精确地控制温度均匀度或温度分布是可以影响汽相沉积外延层质量的一个问题。为了消除外部加热坩埚的这种非均匀的温度分布，已有人建议采用一种在靠近坩埚开口端的

外表面上涂上热解石墨的涂层。热解石墨是一种各向异性的材料，在“ab”平面所表现的热导率是 $700\text{watt}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ ，在与“ab”平面相垂直的平面，其热导率是 $3.5\text{watt}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ ，这一建议提供了一个解决办法，减轻了由于靠近坩埚开口端的区域比坩埚其他部分较冷而引起的问题。另外，由于坩埚一般是利用外部电加热装置进行加热以及热解石墨是电的导体，仍会有加热装置接触热解石墨涂层并引起短路的问题。

可通过各种方法制备热解氮化硼，例如：美国专利NO. 3,152,006公开了一种方法，即通过氨和卤化硼，如三氯化硼的汽相反应制备热解氮化硼。用各式各样型状的诸如石墨的卷筒，以此方式可制备沉积氮化硼产品。

本发明的目的之一是提供一种适合外部加热并具有较均匀的或可控制的温度分布的改进的坩埚。

本发明的第一个目的是提供一种适用于分子束外延生长的改进的坩埚。

本发明的另一个目的是提供一种制做适合于外加热和具有较均匀的或可控制的温度分布的改进的坩埚的方法。

上述的和其它的目的从下面的描述和附图可以明显看出。

本发明涉及一种包括下述步骤的制造氮化硼坩埚的方法：

(a) 预制一个卷筒，该卷筒具有将要制备的一端开口坩埚所要求的形状，并把氮化硼沉积到该卷筒上，直至在该卷筒上沉积的氮化硼达到所要求的厚度为止；

(b) 在坩埚外表面上的一个选定的区域上，将石墨沉积到已沉积氮化硼的坩埚上，直至在所述选定的区域上沉积的石墨达到所要求的厚度为止；

(c) 将氮化硼沉积到已沉积的石墨上直至沉积的氮化硼达到所要求的厚度为止；和

(d) 从卷筒上取出氮化硼坩埚，该坩埚具有一个封闭端，一个开口端，一个内表面和一个外表面并且至少有一部分优选为靠近坩埚开口端的外表面具有一个热解石墨内层和热解氮化硼外层。

如果需要的话，在步骤(b)中，不用石墨涂覆的那部分坩埚的区域可以用传统的方法遮盖起来，以使得只有坩埚的所选定区域曝露出来，以接受沉积的石墨和沉积的氮化硼，如果坩埚没有遮蔽起来，在非选定区域上沉积的石墨和氮化硼可通过传统的技术如机械法和磨擦法来除去。

一般说来，所沉积的双涂层的长度应从靠近坩埚开口端的外表面开始，并根据最终的具体应用可延伸到坩埚的整个长度。优选至少应在坩埚长度的10%上涂有双涂层。对于任何长度的坩埚，双涂层长度优选为从坩埚整个长度的10%到80%。

在这里，坩埚也指一种舟皿或在本领域中可用于各种应用场合的任何其他容器。

已经发现，在高真空扩散前置炉中利用环绕的电阻加热器加热一种热解氮化硼坩埚到大约900°C的高温，坩埚开口端的温度差可高达40°C到100°C。在靠近坩埚开口端外表面上的热解石墨薄层基本上能减少这块区域相对于坩埚其他表面处的温差。这是因为热解石墨典型地在“ab”平面所表现的热导率为700watt/m°C，在与“ab”面相垂直的“c”平面是3.5watt/m°C，热解石墨的热导率优于热解氮化硼的热导率，热解氮化硼在“ab”平面上的热导率为60watt/m°C，而在“c”平面的热导率为1.5watt/m°C。由此看来，对于坩埚来说，要获得均匀的或可控制的温度分布，必要的是热解石墨而不是热解氮化硼外涂层厚度。

根据本发明，热解石墨外面的热解氮化硼涂层将(1)进一步减少坩埚开口端的温差，(2)将热解石墨层与其周围的电阻加热器加热丝

进行电隔离，(3) 减少利用该坩埚制造出的产品中出现碳污染的可能性。由于热解氮化硼比热解石墨有较低的“c”方向的热导率和较低的光谱辐射率，所以它能有助于减少热损失。热解氮化硼的其他的优点是即使在高温下也是一种极好的电介质材料，并且它还有高度的不渗透性。

对于大多数的应用场合，热解石墨内层的厚度应当从0.001到0.100英寸，优选是从0.001到0.010英寸厚，热解氮化硼外层的厚度应当从0.002到0.040英寸厚，优选是从0.004到0.010英寸厚。

为了在一种氮化硼坩埚上形成热解石墨的涂层，在压力优选低于大气压力和温度在1000℃到2100℃之间的范围内，优选从约1300℃到1800℃的条件下，在坩埚存在下，将一种烃气体分解。该烃气体可用一种惰性稀释气体，如氦气、氩气或氮气稀释，其比率约为每份体积的烃气体加入10到400份体积的稀释气体。

烃气体可以是任何适宜的烷烃，例如甲烷或丙烷，或一种烃，例如苯。优选的烃气体是甲烷。

为了制造本发明的坩埚，氮化硼被沉积在具有与所要求的坩埚相同形状的卷筒上。当然，所使用的卷筒必须是在氮化硼所使用的温度下不能熔化的，并且在这种温度下对卤化硼和氨呈惰性，一般来说，所用的卷筒是用石墨做的。

要形成氮化硼舟皿的卷筒通常被安装在汽相沉积真空加热炉中，在加热炉被加热到所要求的温度后，氨和卤化硼气体，一般用三氯化硼加入到反应器中，氨和卤化硼之间的反应和通过该反应所制得的氮化硼的沉积一般是在温度约为1450℃到2300℃下完成的。而且，反应器相应地要维持在该温度范围内。反应器的温度优选维持在约1800℃到2000℃之间。

反应物以汽相加入到反应器中，一般说来，每摩尔卤化硼使用至

少 1mol 氮。优选加入过量的氮。更优选为每摩尔卤化硼使用 2.5 到 3.5 摩尔的氮。如果需要的话，还可以较多的加入过量的氮。反应物通过反应器的流速依据反应器的具体设计和其上沉积氮化硼的卷筒的尺寸和形状而定。一般来说，每 1.5-2.5 立方米的加热炉容积，卤化硼的适宜流速可从约 0.2 标准立方米 / 每小时到约 0.3 标准立方米 / 每小时。如果需要的话，一种惰性气体可与反应物气体相混合。

在适当的时间以后，即在卷筒上所沉积的氮化硼达到了所要求的量以后，反应物进入到反应器的气流被停止，反应器被冷却到室温。热解氮化硼舟皿可从卷筒上移出。

在某些实际应用中，可以需要有如美国专利 NO.3,986,822 所述的多层壁坩埚。具体地来说，坩埚的制造是在温度约为 1850 °C 到 3100 °C 下，在具有所要求的坩埚形状的卷筒上沉积热解氮化硼，直到第一层氮化硼达到合适的厚度为止，这时停止氮化硼在卷筒上的沉积，并将温度降到 1750 °C 以下，然后在温度约为 1850 °C 到约 2100 °C 下在卷筒上沉积另外的氮化硼以产生比内层厚的第二外层氮化硼。

图 1 是单层壁热解氮化硼蒸发坩埚的垂直投影的横截面图，在坩埚外表面的选定的区域上具有双涂层。

图 2 是多层壁热解氮化硼蒸发坩埚的垂直投影的横截面图，在靠近坩埚开口端的外表面上具有双涂层。

如图 1 和图 2 所示，至少有一部分坩埚的外表面有包括热解石墨内层和与该内层完全叠合的热解氮化硼外层的一种双涂层，并且所述内层或外层均不是坩埚的结构组成部分。

图 1 表示一种单层壁热解氮化硼蒸发坩埚 2，在其开口端有一个向外翻的凸缘 4。在其外表面 6 的选定的区域上是热解石墨层 8，其上是沉积的热解氮化硼层 10。由上述可见，热解石墨和热解氮化硼双涂层将减小在坩埚的选定区域上的温差，将热解石墨层与周围的电

阻加热器的加热丝进行电隔绝，而且减少利用该坩埚制造出产品的碳污染的可能性。

图2表示本发明的双涂层坩埚的另一个实施例，坩埚12主体有一层薄的热解氮化硼内层14和一层厚的热解氮化硼外层16。可以认为，多层壁坩埚比传统的单层壁坩埚更有柔韧性，并能表现出改进的热循环特性和长寿命。热解石墨层18和热解氮化硼层20的双涂层被表示在靠近坩埚12开口端的外表面上。所表示的双涂层延伸覆盖了坩埚12的凸缘24的底表面22。

很清楚，虽然本发明参照实施例进行了具体的描述，但这些具体的描述并不用于限制本发明的范围。

说 明 书 附 图

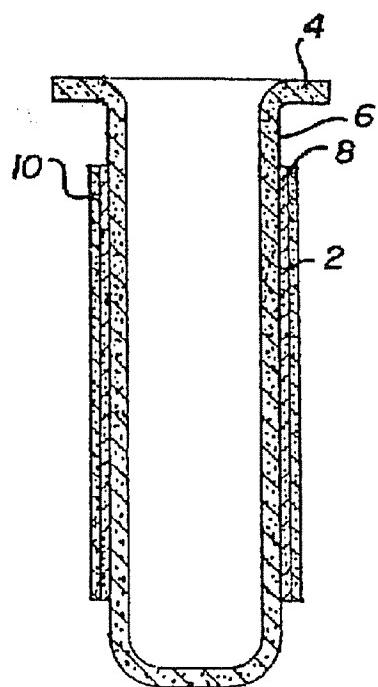


图 1

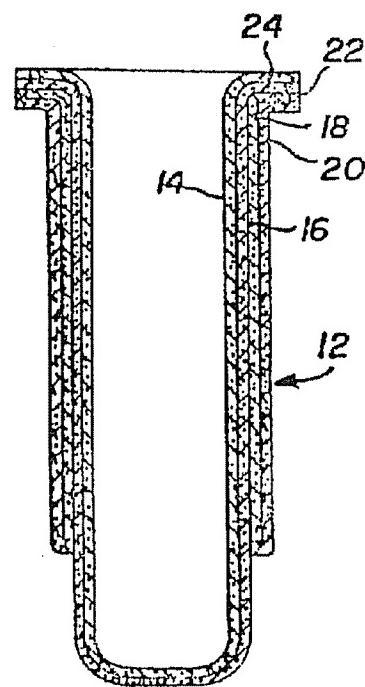


图 2